

# 下層液中でのアラキジン酸カドミウム LB 膜の構造変化

片岡 昭郎, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

## 1. 緒 言

電子デバイスの微細化・超高密度加工技術の一延長線上に半導体素子にはない多様性, 光学機能性を有する有機分子素子が考えられる。有機電子材料を電子デバイスに応用する場合, 有機材料の薄膜化技術が必要になる。有機分子は形状-, 電気-, 光学的に異方性がある材料が多い。そのため分子の特性を活かすには面内及び厚み方向での方位と並進の秩序を高めた成膜法の確立が望まれる。この様な要求を満たしうる有機材料の薄膜化方法として, LB法が注目されている。

LB法では水面上の単分子膜を基板に積層するために基板を気液界面で上下する操作が必要である。このプロセスにおいて基板の上昇, 下降の両方で膜が付着する場合をY型累積, 基板の下降時だけに膜が付着する場合をX型累積と呼ばれている。一般的に今回検討したアラキジン酸カドミウムLB膜は累積層数の増加と共にY型累積からX型累積へと変化し, この変化は下層液中で生じ, 基板上に累積した膜表面の構造変化が原因であるとするモデルがいくつか報告されている。<sup>(1)-(3)</sup> この構造変化はLB膜中に欠陥等を発生させる原因になると考えられ, 良質なLB膜を作製するためにはこれらの構造変化を詳細に評価する必要がある。これまでこの様なLB膜の評価は走査型電子顕微鏡, 軟X線反射等により行われている。<sup>(3)-(5)</sup> しかし, これらの評価方法はLB膜の分子レベルでの表面構造を評価するには面内と垂直方向での分解能が不十分であり, 膜表面の微細構造の詳細な評価が困難であった。

本研究では分子スケールの面内と垂直方向の分解能を有するAFM(原子間力顕微鏡)<sup>(6)</sup>を用い, アラキジン酸カドミウムLB膜を累積した試料の表面構造を評価した。表面が親水基の膜は大気中に取り出すと膜構造が変化するため, 4-5層間に下層液中でインターバル時間をおいた試料を作製し, 4層膜の構造変化を調べ, 観測された表面構造の変化をHonigモデルにより検討した。<sup>(2)</sup>

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置の概要

本実験に用いたLB膜作製装置は我々の研究室で製作したものである。表面圧は濾紙をセンサー板とし, 荷重測定にロードセルを用いたウィルヘルミ法で測定した。単分子膜の圧縮は基板の両側で対称に移動する2個のバリアで行った。表面圧及び累積操作の制御は全てパーソナルコンピュータを用いて行った。装置の概略を図1に示す。

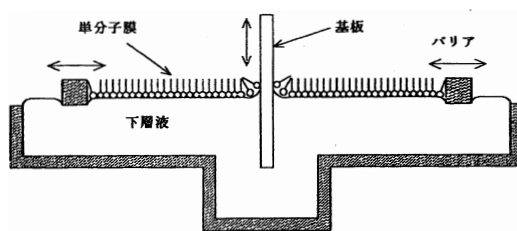


図1

この装置で累積層ごとの累積比を求めるためにバリア速度を測定した。累積中に表面圧が一定で水面上の単分子膜が崩壊しなければ、累積比とバリア速度の関係は次式で表される。

$$\text{累積比} = \frac{\text{トラフ幅}}{(\text{基板幅} + \text{基板厚}) \cdot \text{累積速度}} \cdot \text{バリア速度}$$

ここでのバリア速度は片側のバリアの速度であり、シングルバリア方式の累積装置に比べ半分の値になっている。我々の実験条件ではトラフ幅、基板幅、基板厚、累積速度が一定であるため累積比とバリア速度は比例する。

本実験には Digital Instruments 社製 AFM 装置 NanoScopeIII を用いた。カンチレバーはバネ定数  $K = 0.38 \text{ N/m}$  のものを使用した。スキャンサイズが  $\mu\text{m}$  オーダーのワイドスキャン表面観察には Constant Force モードを用いた。

## 2.2 試料の作成

測定に用いたアラキジン酸カドミウム LB 膜の作製条件を表 1 に示す。基板にはシリコンウェーハを用いた。これは AFM で LB 膜の表面形態を分子スケールで調べるために、基板表面の凹凸やソリをできるだけ少なくする必要があるためである。また親水性表面を得るための酸化皮膜形成は熱硝酸に 10 分間浸す方法で行った。

表面圧  $20 \text{ mN/m}$ 、基板速度  $5 \text{ mm/min}$  で 11 層まで累積したときのバリア速度の時間変化を図 2 に示す。ここでトラフ幅  $= 15 \text{ cm}$ 、基板幅  $= 1 \text{ cm}$ 、基板厚  $= 0.5 \text{ mm}$ 、累積速度  $= 5 \text{ mm/min}$  であるから、累積比が 1 に相当するバリア速度は  $0.35 \text{ mm/min}$  である。図 2 に示した累積結果では、基板下降時の累積比は累積層数を増加しても一定で約 1 の値を示す。基板上昇時の累積比は累積層数により 1 から次第に減少していく傾向にあり、このまま 10 層程度まで累積した場合 0.6 程度まで減少した。このことから、我々の成膜条件では層数の増加により Y 型から X 型への変化が起こっていることになる。

|      |                                   |   |
|------|-----------------------------------|---|
| 展開液  | アラキジン酸<br>溶 媒                     | $1.5 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$<br>ベンゼン   |
| 下層液  | 塩化カドミウム<br>炭酸水素ナトリウム<br>pH<br>液 温 | $3 \times 10^{-4} (\text{mol/l})$<br>$5 \times 10^{-5} (\text{mol/l})$<br>6.8<br>20~30 (°C) |
| 基 板  | シリコンウェーハ<br>親水性処理                 | P-type (100)面<br>熱硝酸による酸化<br>皮膜形成   |
| 累積条件 | 表面圧<br>累積速度                       | 20 (mN/m)<br>5 (mm/min)   |

表 1 アラキジン酸カドミウムの作製条件

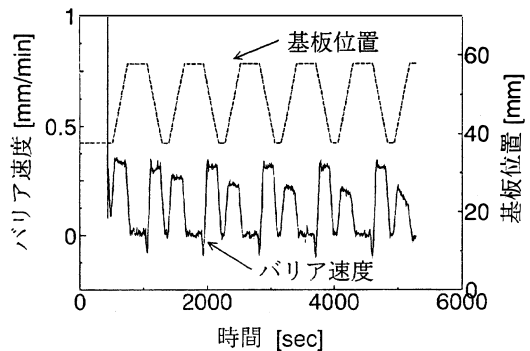


図 2 累積プロセス中のバリア速度と基板位置

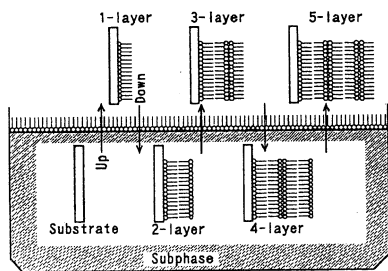


図 3 Y 形累積過程の概略図

通常、累積比が 1 で理想的な Y 型累積が行われた場合の累積プロセスの各段階における試料の状態を図 3 に示す。親水性基板は累積開始時点で下層液中にあり 1 層目は基板を引き上げることにより水面上の単分子膜の親水基面（カルボキシル基）が基板上に付着し表面は疎水基になる。1 層目の累積終了時点で膜は大気中にある。引き続いて 2 層目を累積する場合は基板を下層液中に押し込んで行く。この時水面上の単分子膜の疎水基面（アルキル基）が基板に付着し表面は親水基になる。2 層目の累積終了時点で膜は下層液中にある。こ

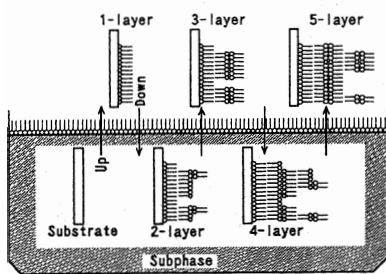


図4 Honig のモデル

の操作を繰り返し累積を行った場合、表面が親水基と疎水基の膜構造が交互に現れる。

Honig のモデルでは図4に示すように、基板を下降させたときに累積される親水基表面の膜が下層液中で部分的に剥離しオーバーターンしてその付近に積み上がり疎水基が表面にでる。そこで2分子ステップが生じ、その後累積を行うと疎水基膜のつく割合が減少し累積比の低下が起こる。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 膜表面のAFM 像

図1に示した累積を行った11層のワイドスキャンAFM像を図5に示す。この図からかなり多くの窪みが観察される。この様な窪みは、Honig のモデルによると下層液中での親水基面での変化であるので、親水基面の膜を観察した。図2より累積比の低下が生じてくるのは、4層、5層間であるので4層と5層の膜表面を観察した。それぞれ図6・7に示す。4層膜を下層液から取り出す操作は下層液面の単分子膜を吸引ポンプで除去した後、大気中に引き上げた。この単分子膜の除去は膜分子の展開前に行う下層液面の清浄化操作と同じ方法で行い基板引き上げ操作により膜累積が起こらないことは確認してある。図7より表面が疎水基である5層膜の表面はかなり平坦で殆どピンホールらしきものも見られない。しかし図6の表面が親水基である4層膜はモザイク状で凹凸の多い表面形態を示す。累積中に一度でもこの様に凹凸の多い表面が形成された場合、その上に積層した膜表面は下地の凹凸が反映されると考えられる。しかし連続して4層膜の上に積層した5層膜表面にはこの様なモザイク状の凹凸は全く観測されなかった。この事より、表面が親水基の膜は下層液中で一旦は綺麗に形成されているものと考えられる。しかしその上に疎水基表面膜を累積しないで（水面上の単分子膜を除去）大気中に取り出した場合には累積膜は不安定でありモザイク状の表面形態へと変化すると考えられる。

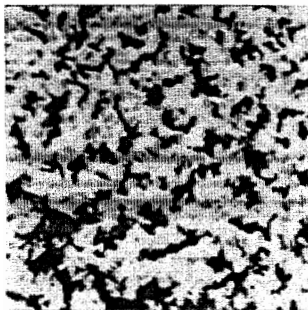


図5 11層

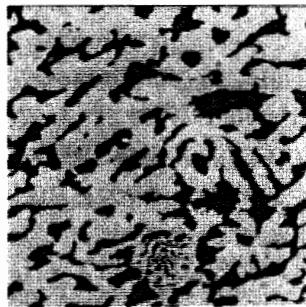


図6 4層

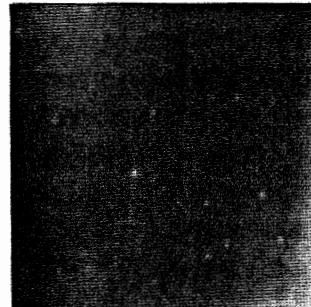


図7 5層

ワイドスキャンAFM像(10×10μm)

#### 3.2 下層液中での時間依存性

親水基面の膜は直接観察できないということから間接的な観察を試みた。その方法を図8に示す。図8のように連続5層累積に対して、4層目まで連続累積した後、下層液中でインターバル時間をおく。その後基板上昇操作により5層目を累積し、その膜を観察することにより親水基面での変化を推測した。そして、そのインターバル時間の長さを変化させることで膜表面の変化に対する時間依存性

を調べた。その AFM 観察像を図 9 から図 12 に示す。それぞれ連続累積、10 分、30 分、60 分のインターバル時間をおいたものである。これらの観察結果から、下層液中でのインターバル時間が長くなると徐々に表面が荒れてくることがわかる。また、殆どの荒れた部分において窪みの周りに盛り上がった部分が存在することも確認できる。

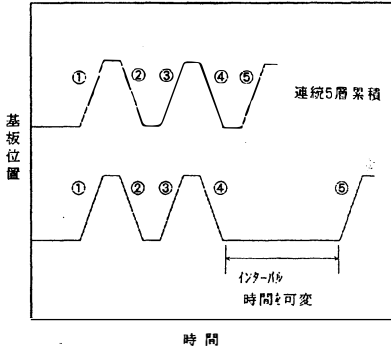


図 8 累積プロセスの違い

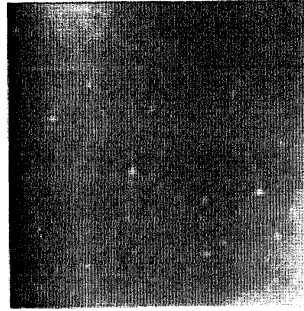


図 9 連続

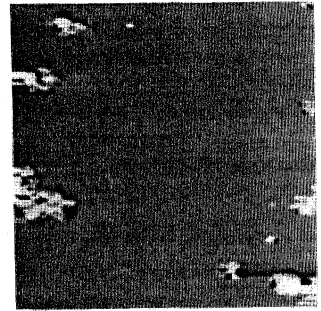


図 10 10分

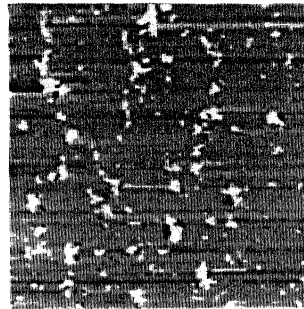


図 11 30分

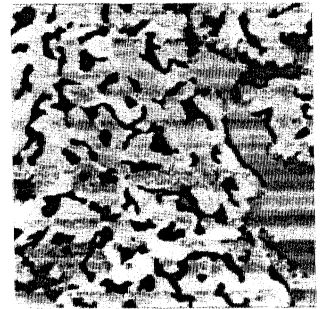


図 12 60分

4 - 5 層間のインターバル時間による変化 ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ )

### 3.3 モザイク状表面の構造

図 12 に示した、下層液中でのインターバル時間が 60 分である AFM 像に見られるモザイク状の表面構造を調べるために、その像から得られる断面プロファイルを測定した。その表面像によれば、高さが異なる 4 種類の表面が観測される。図 13 にはその 4 種類の表面が同時に測定できる位置での断面プロファイルを示す。この測定結果から、最上面からアラキジン酸カドミウムの 2 分子長 (約 6 nm) に相当する段差、4 分子長 (約 11 nm) に相当する段差、基板面までの 5 分子長 (約 14 nm) に相当する段差が観測される。また、このそれぞれの領域は分子サイズに比べ大きな領域 ( $\mu\text{m}$  オーダー) で平坦な表面を形成している。この断面プロファイルから、モザイク状表面はアラキジン酸カドミウム LB 膜の層界面に起因したステップ構造を有することが明瞭にわかる。基板表面からのステップや 1 分子長のステップは 1 度基板状に累積が行われ、その後下層液中での構造変化に伴って基板から脱離したために生じたと思われる。よって、基板表面と分子の結合力もこの構造変化に関係していると考えられる。

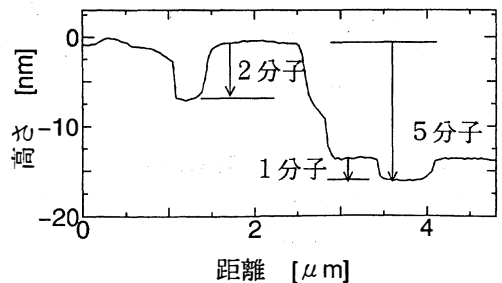


図 13 断面プロファイル

### 3.4 膜構造の変化

以上のAFMによる表面構造の観察結果から得られるモデルを図14に示す。4層累積膜は累積直後は基板に平坦に積層された膜構造である。この構造は下層液中でのインターバル時間の間に、疎水基との界面または基板との界面から膜分子の剥離、オーバーターンを伴ってアラキジン酸カドミウムLB膜の層界面に起因したステップ構造に変化する。この構造変化後の膜表面は疎水基面と親水基面と親水性表面である基板面で構成されている。従ってこの様な表面に基板上昇操作により5層目を累積した場合、親水基面と基板表面だけに膜累積が起こり、疎水基面には膜累積が起こらない。その結果として累積比が小さくなる。

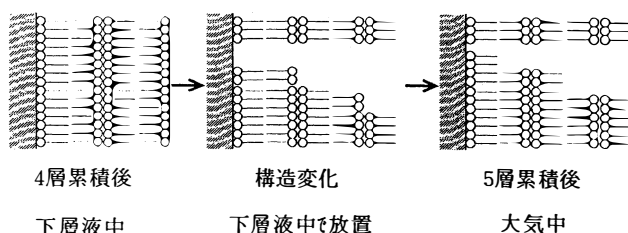


図14 観察されたモデル

今回我々がAFMで観測した膜分子のオーバーターンを伴う膜構造の変化は、脂肪酸LB膜で見られるY型/X型混合累積の現象を説明するためにE. P. Honigが提案しているモデルに以下の点で類似している。

- (1) 下層液中で膜構造が変化すること。表面が親水基である膜構造では一度基板に累積した膜分子が剥離、オーバーターンして親水基表面に再付着する。
- (2) 膜構造は下層液中でアラキジン酸カドミウムの分子長に関係したステップ構造に変化する。

## 4. 結 論

表面が親水基の膜構造は不安定で容易に構造が変化しアラキジン酸カドミウムの分子長に関係したステップ構造になる。この膜構造の変化は一度累積した分子が局部的に基板または疎水基－疎水基界面から剥離し、その分子が親水基表面にオーバーターンして再付着するためと考えられる。我々がAFMで観測した膜構造の変化の様子はE. P. Honigが提案している構造変化モデルと良く一致する。

今回の観測では構造変化に伴って基板－親水基界面からの剥離も観測された。これは基板－親水基界面の結合力が弱い為と考えられ今後基板表面の処理方法がどのように影響するか検討していく予定である。

## 謝 辞

本研究に当たり御協力頂いた大学院1年生の林康宏君、AFM装置の使用に対して御協力頂いた富山大学地域共同研究センターの関係諸氏に感謝します。

参 考 文 献

- (1) Honig E. P. : Journal of Colloid and Interface Science, **43**, 66 (1973).
- (2) Honig E. P. : Langmuir, **5**, 882 (1989).
- (3) Peng J. B., Ketterson J. B. and Dutta P. : Langmuir, **4**, 1198 (1988).
- (4) Momose A., Hirai Y., Imazeki S., Tomioka Y., Hayakawa K. and Naito M. : Thin Solid Films, **178**, 519 (1989).
- (5) Momose A. and Hirai Y. : Thin Solid Films, **204**, 175 (1991).
- (6) Gould S. A. C., Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Manne S., Hansma H. G. and Hansma P. K. : J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 369 (1990).
- (7) Meyer E., Howald L., Overney R. M., Heinzelmann H., Frommer J., Güntherodt H. J., Wagner T., Schier H. and Roth S. : Nature, **349**, 398 (1991).
- (8) Bourdieu L., Silberzan P. and Chatenay D. : Phys. Rev. Lett., **67**, 2029 (1991).
- (9) Shibata M., Kataoka A., Okada H., Onnagawa H., Miyashita K. : 信学論., **76**, 537 (1993).

第40回応用物理学関係連合講演会春期大会 1993年 3 月発表

## The Structural Change of the Cadmium Arachidate LB films in the Subphase

A. Kataoka, M. Shibata, H. Onnagawa, K. Miyashita

Structural change of the films with top surface deposited downstrokes for Cadmium-Arachidate Langmuir-Blodgett films in the subphase have been reported by other reserchers. To prepare the LB films without defect, it is desirable that structural change in the subphase is small. AFM (Atomic Force Microscopy) observation of Cd-Ar LB films is examined for various layer number. As time passes, the structural change of the Cd-Ar LB films was observed in the subphase. Part of the molecules of the layer just formed on the downstroke are detached from substrate or molecules, overturn (in the subphase) and are attached to molecules. These experimental results gave good agreement with the model proposed by E. P. Honig.

〔英文和訳〕

## 下層液中でのアラキジン酸カドミウムLB膜の構造変化

片岡 昭郎, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

アラキジン酸カドミウムLB膜では親水基表面は下層液中で膜構造が変化することが報告されている。欠陥の少ないLB膜を作製するにはこの変化が少ない方が望ましい。そこで我々はAFMを用いて下層液中のLB膜の表面構造の評価を試みた。下層液中では時間経過と共にアラキジン酸カドミウムLB膜の構造変化が観察された。一度累積された分子は下層液中で局部的に基板又は、疎水基-疎水基界面から剥離し、親水基表面にオーバーターンして付着する。この様子はE. P. Honigが提案している構造変化モデルとよく一致する。